

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 8 日 (08.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/056476 A1(51) 国際特許分類:  
35/10, C07D 301/19, 303/04

B01J 29/89,

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);  
〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番  
3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka  
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016073

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 16 日 (16.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-367818  
2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学  
工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,  
LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区  
北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 純 (YA-  
MAMOTO, Jun) [JP/JP]; 〒299-0241 千葉県 袖ヶ浦市  
代宿 9 8-4 4 0 5 Chiba (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,  
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特  
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ  
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TITANIUM-CONTAINING SILICON OXIDE CATALYST

(54) 発明の名称: チタン含有珪素酸化物触媒の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a titanium-containing silicon oxide catalyst satisfying all of the requirements (1) to (3): (1) it has an average pore diameter of 10 Å or more, (2) the pores having a pore diameter of 5 to 200 Å account for 90 % or more of the total pore volume, (3) it has a specific pore volume of 0.2 cm<sup>3</sup>/g or more, which comprises the following first to forth steps: a first step of forming a solid containing catalyst components and a template through mixing by stirring a silica source, a titanium source and a template, a second step of removing the template from the solid material formed in the first step by subjecting the solid material to extraction with a solvent, a third step of substituting a solvent being substantially inert to a silylation agent to be used in the following forth step for the extracting solvent contained in the solid after the removal of the template from the second step, and a forth step of subjecting the solid from the third step to a silylation treatment, to form a silylated catalyst.(57) 要約: 下記 (1) ~ (3) の全ての条件を充足し、第一工程~第四工程を含むチタン含有珪素酸化物触媒の製造方法。(1): 平均細孔径が 10 Å 以上、(2): 全細孔容量の 90 % 以上が 5 ~ 200 Å の細孔径を有する、及び (3): 比細孔容量が 0.2 cm<sup>3</sup>/g 以上、第一工程: シリカ源、チタン源及び型剤を液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る、第二工程: 第一工程で得た固体から型剤を溶媒抽出操作により除去する、第三工程: 第二工程で得た型剤除去後の固体に含まれる抽出溶媒を、続く下記第四工程で用いるシリル化剤に対して実質的に不活性な溶媒で置換する、及び 第四工程: 第三工程で得た固体にシリル化処理を付すことによりシリル化された触媒を得る

WO 2004/056476 A1

# 明 細 書

## チタン含有珪素酸化物触媒の製造方法

### 5 技術分野

本発明はチタン含有珪素酸化物触媒の効率的な製造方法に関する。  
更に詳しくは、本発明は、たとえばハイドロパーオキサイドとオレフィン型化合物からオキシラン化合物を得る反応に用いることができ、高い活性を発揮し得るチタン含有珪素酸化物触媒の効率的な製造方法に関するものである。

10

### 背景技術

触媒の存在下、ハイドロパーオキサイドとオレフィン型化合物からオキシラン化合物を得る方法は公知である。ここで用いられる触媒として、たとえば米国特許第4367342号には、特定のチタン含有珪素酸化物触媒が開示されている。しかしながら、従来の触媒は、より高い活性を発現させるという観点からは、十分に満足し得るものとは言い難いものであった。

一方で、ハイドロパーオキサイドとオレフィン型化合物からオキシラン化合物を得るための高活性・高選択性触媒の製造法は知られているが（例えば、米国特許第5783167号、特開平7-300312号、米国特許第6096910号、米国特許第6211388号、特開2002-224563号、特開2002-239381号）、これらの方法は触媒の生産性という観点からは十分ではなかった。

20

### 発明の開示

25 本発明は、たとえばハイドロパーオキサイドとオレフィンからオレフィンオキサイドを得る反応に用いることができ、高い活性を発揮し得るチタン含有珪素酸化物触媒の効率的な製造方法を提供する。

すなわち、本発明は下記（1）～（3）の全ての条件を充足するチタン含有

珪素酸化物触媒の効率的な製造方法であって、下記の第一工程～第四工程を含む製造方法に係るものである。

(1) : 平均細孔径が  $10 \text{ \AA}$  以上であること、

(2) : 全細孔容量の  $90\%$  以上が  $5 \sim 200 \text{ \AA}$  の細孔径を有すること、及び

5 (3) : 比細孔容量が  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であること、

第一工程 : シリカ源、チタン源及び型剤を液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程、

第二工程 : 第一工程で得た固体から型剤を溶媒抽出操作により除去する工程、

10 第三工程 : 第二工程で得た型剤除去後の固体に含まれる抽出に用いられた溶媒を、続く下記第四工程で用いるシリル化剤に対して実質的に不活性な溶媒で置換する工程、及び

第四工程 : 第三工程で得た固体にシリル化処理を付すことによりシリル化された触媒を得る工程

#### 15 発明の実施するための形態

本発明で得られる触媒は、下記 (1) ～ (3) の全ての条件を充足するチタン含有珪素酸化物からなる触媒である。

条件の (1) は平均細孔径が  $10 \text{ \AA}$  以上であることである。

20 条件の (2) は全細孔容量の  $90\%$  以上が  $5 \sim 200 \text{ \AA}$  の細孔径を有することである。

条件の (3) は、比細孔容量が  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であることである。ここで、比細孔容量とは触媒  $1 \text{ g}$  当りの細孔容量を意味している。

上記の条件 (1) ～ (3) についての測定は、窒素、アルゴン等の気体の物理吸着法を用い、通常の方法により測定することができる。

25 本発明の触媒は、X線回折 (XRD) において、面間隔  $d$  を示すピークが存在してもよいし、存在しなくてよい。ここでいう面間隔  $d$  を示すピークとは、固体が有する結晶性や規則性に由来するピークのことであり、アモルファスな部分に由来するブロードなピークは存在していてもかまわない。

本発明で得られる触媒は、高活性であるという観点から、赤外線吸収スペクトルにおいて  $960 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  の領域に吸収ピークを有するものであることが好ましい。このピークはシリカ骨格内に導入されたチタンに対応するものであると考えられる。

- 5 触媒は下記の工程を有する製造方法によって製造される。

第一工程：シリカ源、チタン源及び型剤（テンプレート）を液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程

第二工程：第一工程で得た固体から型剤を溶媒抽出操作により除去する工程

- 10 第三工程：第二工程で得た型剤除去後の固体に含まれる抽出溶媒を、続く下記第四工程で用いるシリル化剤に対して実質的に不活性な溶媒で置換する工程

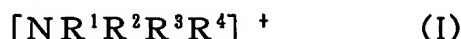
第四工程：第三工程で得た固体にシリル化処理を付すことによりシリル化された触媒を得る工程

- 15 第一工程は、シリカ源、チタン源及び型剤（テンプレート）を液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程である。用いる試薬は固体状の場合は溶媒に溶解または分散した溶液として用いるとよい。

- 20 シリカ源としてはアモルファスシリカやアルコキシシラン、たとえばテトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケート、テトラプロピルオルトシリケート等があげられる。アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、1、2-ビス（トリアルコキシシリル）アルカンなどの有機基を含有するシリカ源も使用することができる。それらは単独で用いることも出来るし、数種を混合させて用いても良い。

- 25 チタン源としては、チタンアルコキサイド、たとえばチタン酸テトラメチル、チタン酸テトラエチル、チタン酸テトラプロピル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトライソブチル、チタン酸テトラ-2-エチルヘキシル、チタン酸テトラオクタデシルやチタニウム（IV）オキシアセチルアセトナート、チタニウム（IV）ジイソプロポキシビスアセチルアセトナート等が、又はハロゲン化チタン、たとえば四塩化チタン、四臭化チタン、四沃化チタン等や硫酸チタニル等があげられる。

- 型剤としてはアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどのカチオン界面活性剤、アルキル硫酸イオン、アルキルリン酸イオンなどのアニオン界面活性剤、ポリアルキレンオキサイドやそれらのブロックコポリマー、アルキルアミンなどのノニオン界面活性剤のいずれも適用可能である。なかでも下記の一般式 (I) で表される第 4 級アンモニウムイオンが好適に用いられる。



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数 2～36 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。)

- $\text{R}^1$ は炭素数 2～36 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基であり、好ましくは炭素数 10～18 のものである。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は炭素数 1～6 のアルキル基であり、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ の全てがメチル基であることが好ましい。一般式 (I) で表される第 4 級アンモニウムイオンの具体例としては、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ヘキサデシルピリジニウム等のカチオンをあげることができる。

また、これらの一般式 (I) で表される第 4 級アンモニウムイオンは単独で用いることもできるし、数種を混合させて用いてもよい。

- 溶媒の例としては、水やアルコール、たとえばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、ビニルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等やジオール、またそれらの混合物などをあげることができる。シリカ源に対するチタン源の使用量はモル比で  $10^{-5} \sim 1$  であり、好ましくは  $0.00008 \sim 0.4$  である。また、これらのシリカ源及びチタン源の合計量に対する第 4 級アンモニウムイオンの使用量はモル比で  $10^{-2} \sim 2$  とすることが好ましい。

また、シリカ源とチタン源の反応を促進するために、混合溶液にアルカリ性又は酸性を付与させることが好ましい。アルカリ源としては第 4 級アンモニウムヒドロキシドが好ましく、例としてはテトラメチルアンモニウムヒドロキシ

ド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド等があげられるが、一般式 (I) で表される第4級アンモニウムイオンの水酸化物を用いるのがより好ましい。また酸の例としては塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸及び蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸があげられる。

- 5      混合・攪拌の温度は通常 $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。混合・攪拌により固体が生成するが、更に固体を成長させるためにこれを熟成してもよい。熟成時間は通常180時間以下であり、熟成温度は通常 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。熟成時に加熱を要する場合は、溶媒の気化を避けるために耐圧容器に移して密閉して行うのが好ましい。

- 10      第二工程は、固体から型剤を抽出除去する工程である。

型剤の抽出除去は第一工程で得た触媒成分及び型剤を含有する固体を溶媒抽出操作に付すことにより達成できる。

- 溶媒による型剤を抽出する技術は、Whitethurstらによって報告されている（米国特許5143879号公報参照。）。抽出に用いる溶媒は、型剤に用いた化合物を溶解し得るものであればよく、一般に炭素数1から約12の常温で液状のオキサ及び／又はオキソ置換炭化水素を用いることができる。
- 15      この種類の好適な溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類（非環式及び環式のもの）及びエステル類を用いることができ、たとえば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロパノール、*n*-ブタノール及びオクタノールのようなヒドロキシ置換炭化水素；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンのようなオキソ置換炭化水素；ジイソブチルエーテルやテトラヒドロフランのような炭化水素エーテル；及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル及びプロピオン酸ブチルのような炭化水素エステル等があげられるが、型剤の溶解能という観点からアルコール類が好ましく、なかでもメタノールが更に好ましい。
- 20      これらの抽出溶媒の触媒成分及び型剤を含有する固体に対する重量比は、通常 $1 \sim 1000$ であり、好ましくは $5 \sim 300$ である。また、抽出効果を向上させるために、これらの溶媒に酸又はそれらの塩を添加してもよい。用いる酸の例としては、塩酸、硫酸、硝酸、臭酸等の無機酸や有機酸であるギ酸、酢酸、プ
- 25

ロピオン酸などがあげられる。また、それらの塩の例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等があげられる。添加する酸又はそれらの塩の溶媒中の濃度は $10\text{mol/l}$ 以下が好ましく、 $5\text{mol/l}$ 以下が更に好ましい。添加する酸又はそれらの塩の溶媒中の濃度が過大であると触媒成分中に存在するチタンが溶出し、触媒活性が低下する場合がある。

溶媒と触媒成分及び型剤を含有する固体を十分に混合した後、液相部をろ過あるいはデカンテーションなどの方法により分離する。この操作を必要回数繰り返す。また触媒成分及び型剤を含有する固体を反応管等に充填し、抽出溶媒を流通させる方法により型剤を抽出することも可能である。溶媒抽出の終了はたとえば液相部の分析により知ることができる。抽出温度は $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。抽出溶媒の沸点が低い場合は、加圧して抽出を行ってもよい。

抽出処理後に得られた溶液中の一般式 (I) で表される第4級アンモニウムイオンは回収して第一工程の型剤原料として再使用することもできる。また同様に抽出溶媒も通常の蒸留操作などにより精製して再使用することもできる。

第三工程は第二工程で得た固体に含まれる抽出溶媒を、続く下記第四工程で用いるシリル化剤に対して実質上不活性な溶媒で置換する工程である。本発明の特徴はこの工程を含むことにある。

公知の発明で型剤除去に好適に用いられるアルコール類は次工程のシリル化においてシリル化剤と反応し目的の反応を阻害することから、通常、型剤抽出後の固体に含まれる抽出溶媒は乾燥操作によって除去される。乾燥装置としては温風もしくは減圧装置を装着したコニカル乾燥機や棚段乾燥機をあげることができる。しかしながらこれらの乾燥を経済的かつ効率的に行うには非常に時間がかかり、触媒の生産性の観点からは十分ではないものであった。また乾燥条件によっては細孔収縮や触媒表面性質の変化などがおこり触媒性能が悪化する場合があった。

効率的に触媒を製造するという本発明の目的を達成するために、第二工程で得られた固体に含まれる抽出溶媒を、続く下記第四工程で用いるシリル化剤に対して実質上不活性な溶媒で置換する。本置換工程で用いられる置換溶媒はシ

リル化剤に対して実質上不活性で、かつ第二工程で用いた抽出溶媒を溶解させ得るという条件を満たすものであれば良い。

本置換操作に好適に用いられる溶媒は一般に炭素原子数 1 から約 12 の常温で液状の炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、エーテル類、エステル類、N, N-二置換アミド類、ニトリル類、三級アミン類などであり、たとえばヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、ジイソブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルスルフォキシドなどがあげられる。続く第 4 工程との関係から好ましい置換溶媒は炭化水素類で、なかでもトルエンが更に好ましい。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、2 種以上を混合した溶液を用いることもできる。

本置換操作では置換溶媒と第二工程で得られた抽出溶媒を含有する固体を十分に混合した後、液相部をろ過あるいはデカンテーションなどの方法により分離する。この操作を適宜繰り返す。また抽出溶媒を含有する固体を反応管等に充填し、置換溶媒を流通させる方法により置換することも可能である。触媒の生産性という観点から、本発明の第二工程と第三工程、更には続く第四工程を同一の反応器で行うことが好ましい。本置換操作の終了はたとえば液相部の分析により知ることができる。置換温度は 0 ~ 200 °C が好ましく 20 ~ 100 °C が更に好ましい。本操作で用いる溶媒の沸点が低い場合は、加圧して置換を行ってもよい。

また本工程に用いた置換溶媒は蒸留や抽出などの通常の方法により抽出溶媒を除去し、再使用することができる。

25 第四工程は、第三工程で得た固体にシリル化処理を付すことによりシリル化された触媒を得る工程である。

シリル化は第三工程で得られた固体にガス状のシリル化剤を反応させる気相法で行ってもよいし、溶媒中でシリル化剤と固体とを反応させる液相法で行ってもよいが、本発明においては液相法がより好ましい。通常、シリル化を液相



法で行う場合は炭化水素類が好適に用いられる。シリル化溶媒は第三工程で用いる置換溶媒と必ずしも同一である必要はないが、溶媒の再使用の観点から同一であることが好ましい。

- シリル化剤の例には、有機シラン、有機シリルアミン、有機シリルアミドと  
5 その誘導体、及び有機シラザン及びその他のシリル化剤があげられる。

- 有機シランの例としては、クロロトリメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、クロロプロモジメチルシラン、ニトロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、ヨードジメチルブチルシラン、クロロジメチルフェニルシラン、クロロジメチルシラン、ジメチル $n$ -プロピルクロロシラン、ジメチルイソプロピルクロロシラン、 $t$ -ブチルジメチルクロロシラン、トリプロピルクロロシラン、ジメチルオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、ジメチルエチルクロロシラン、ジメチルオクタデシルクロロシラン、 $n$ -ブチルジメチルクロロシラン、プロモメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、ジメトキシメチルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、メチルフェニルビニルクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルビニルクロロシラン、トリベンジルクロロシラン、3-シアノプロピルジメチルクロロシランがあげられる。
- 20 有機シリルアミンの例としては、N-トリメチルシリルイミダゾール、N- $t$ -ブチルジメチルシリルイミダゾール、N-ジメチルエチルシリルイミダゾール、N-ジメチル $n$ -プロピルシリルイミダゾール、N-ジメチルイソプロピルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリルジメチルアミン、N-トリメチルシリルジエチルアミン、N-トリメチルシリルピロール、N-トリメチルシリルピロリジン、  
25 N-トリメチルシリルピペリジン、1-シアノエチル（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルシリルアミンがあげられる。

有機シリルアミド及び誘導体の例としては、N,0-ビストリメチルシリルアセトアミド、N,0-ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-トリメチルシリルアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルアセトアミド、N-

メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルヘプタフルオロブチルアミド、N-(t-ブチルジメチルシリル)-N-トリフルオロアセトアミド、N,0-ビス（ジエチルハイドロシリル）トリフルオロアセトアミドがあげられる。

- 5 有機シラザンの例としては、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ビス（クロロメチル）テトラメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザンがあげられる。

- その他のシリル化剤としては、N-メトキシ-N,0-ビストリメチルシリルト  
10 リフルオロアセトアミド、N-メトキシ-N,0-ビストリメチルシリルカーバメート、N,0-ビストリメチルシリルスルファメート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート、N,N'-ビストリメチルシリル尿素があげられる。好ましいシリル化剤はヘキサメチルジシラザンである。

- 本発明の触媒は、通常、触媒成分を含む固体を成型する工程により触媒成型  
15 体として用いられる。成型工程は、上述した型剤除去工程の前後、溶媒置換工程後及びシリル化工程後のいずれの段階で行ってもよいが、比表面積や細孔容量などの触媒物性の劣化を抑制するという観点から、型剤除去工程の前に行うことが好ましい。成型方法は圧縮成型、押し出し成型などのいずれの方法を用いてもよい。押し出し成型においては一般的に用いられる有機および無機パイ  
20 ンダーを用いることができるが、パインダーの添加により触媒活性の低下が引き起こされる場合がある。本触媒成型体の製造にあたり、触媒強度及び触媒物性の観点から圧縮成型法が最も好ましい。

- 圧縮成型法としてはロールプレス成型（ブリケッティング、コンパクティング）、油圧プレス成型、打錠成型などをあげることができる。圧縮の圧力は通常  
25 常0.1～10トン/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.2～5トン/cm<sup>2</sup>であり、更に好しくは0.5～2トン/cm<sup>2</sup>である。圧力が低すぎると成型体の強度が不十分となる場合があり、一方圧力が高すぎると細孔が破壊され触媒物性が不十分なものとなる場合がある。圧縮成型を行うにあたり、触媒成分を含む固体が適当量の水分を含んでいることが好ましく、これにより低い圧縮圧力でも充

分な強度の成型体をつくることができる。圧縮成型に付す材の含水率は1～70重量%が好ましく、5～40重量%が更に好ましい。水分量は湿った固体を乾燥させる際の乾燥度で調整してもよいし、十分乾燥させた固体に水を加えて調整してもよい。また、所望の性能に支障をきたさない範囲で、一般に用いられるバインダー等を加えてもよい。

成型体の形状は錠剤、球、リングなどいずれの形状であってもよい。そのままの形状で反応などに用いてもよいし、適当な大きさに破碎して用いてもよい。

本発明の触媒は、高い表面積と高度に分散したチタン活性点を有することから、選択的酸化反応、たとえばオレフィンのエポキシ化反応の他、有機化合物の各種酸化反応に用いることが可能である。また所望により、アルミナ等の第三成分の添加で触媒の酸点をより強化することも可能であり、アルキル化反応や接触改質反応等にも使用することが可能である。

本発明の触媒は特にオレフィン型化合物とハイドロパーオキサイドを反応させるオキシラン化合物の製造方法に最適に使用され得る。

オレフィン型化合物は、非環式、単環式、二環式又は多環式化合物であってよく、モノオレフィン型、ジオレフィン型又はポリオレフィン型のものであってよい。オレフィン結合が2以上ある場合には、これは共役結合又は非共役結合であってよい。炭素原子2～60個のオレフィン型化合物が一般に好ましい。置換基を有していてもよいが、置換基は比較的安定な基であることが好ましい。このような炭化水素の例にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ヘキセン-1、ヘキセン-2、ヘキセン-3、オクテン-1、デセン-1、スチレン、シクロヘキセン等があげられる。適当なジオレフィン型化合物の例にはブタジエン、イソプレンがあげられる。置換基が存在してもよく、その例にはハロゲン原子があげられ、更にまた、酸素、硫黄、窒素原子を、水素及び/又は炭素原子と共に含有する種々の置換基が存在してもよい。特に好ましいオレフィン型化合物はオレフィン型不飽和アルコール、及びハロゲンで置換されたオレフィン型不飽和炭化水素であり、その例にはアリルアルコール、クロチルアルコール、塩化アリルがあげられる。特に好適なものは炭素原子3～40

個のアルケンであって、これはヒドロキシル基又はハロゲン原子で置換されていてよい。

ハイドロパーオキシドの例として、有機ハイドロパーオキシドをあげることができる。有機ハイドロパーオキシドは、一般式



(ここにRは1価のヒドロカルビル基である。)

を有する化合物であって、これはオレフィン型化合物と反応して、オキシラン化合物及び化合物 $R-OH$ を生成する。好ましくは、基Rは炭素原子を3～20個を有する基である。最も好ましくは、これは炭素原子3～10個のヒドロカルビル基、特に、第2又は第3アルキル基又はアラルキル基である。これら  
10    の基のうちで特に好ましい基は第3アルキル基、及び第2又は第3アラルキル基であって、その具体例には第3ブチル基、第3ペンチル基、シクロペンチル基、2-フェニルプロピル-2基があげられ、更にまた、テトラリン分子の脂肪族側鎖から水素原子を除去することによって生じる種々のテトラニリル基も  
15    あげられる。

有機ハイドロパーオキシドとしてクメンハイドロパーオキシドを使用した場合には、その結果得られるヒドロキシル化合物は2-フェニル-2-プロパノールである。これは脱水反応によって $\alpha$ -メチルスチレンに変換できる。 $\alpha$ -メチルスチレンは工業的に有用な物質である。

20    有機ハイドロパーオキシドとして第3ペンチルハイドロパーオキシドを使用したときに得られる第3ペンチルアルコールの脱水反応によって生じる第3アミレンは、イソプレンの前駆体として有用な物質である。第3ペンチルアルコールはオクタン価向上剤であるメチル第3ペンチルエーテルの前駆体としても有用である。

25    有機ハイドロパーオキシドとして $t$ -ブチルハイドロパーオキシドを使用したときに得られる $t$ -ブチルアルコールはオクタン価向上剤であるメチル- $t$ -ブチルエーテルの前駆体として有用な物質である。

有機ハイドロパーオキシド以外のハイドロパーオキシドの例として過酸化水素をあげることができる。

過酸化水素は化学式 $\text{HOOH}$ の化合物であって、通常水溶液の形で得ることができる。これはオレフィン型化合物と反応して、オキシラン化合物及び水を生成する。

- 原料物質として使用される有機ヒドロパーオキサイド及び過酸化水素は、  
5 希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

- エポキシ化反応は、溶媒及び／又は希釈剤を用いて液相中で実施できる。溶媒及び希釈剤は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用される  
10 ヒドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンヒドロパーオキサイドがクメンヒドロパーオキサイドとその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。

- エポキシ化反応温度は一般に $0 \sim 200^\circ\text{C}$ であるが、 $25 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。  
15 一般に圧力は $100 \sim 10000 \text{ kPa}$ であることが有利である。

- エポキシ化反応の終了後に、所望生成物を含有する液状混合物が触媒組成物から容易に分離できる。次いで液状混合物を適当な方法によって精製できる。精製は分別蒸留、選択抽出、濾過、洗浄等を含む。溶媒、触媒、未反応オレフィン型化合物、未反応ヒドロパーオキサイドは再循環して再び使用することもできる。  
20

- 本発明の触媒を用いた反応はスラリー又は固定床の形で行うことができ、大規模な工業的操作の場合には固定床を用いることが好ましい。本反応は回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応体を含有する液を固定床に通した場合、反応帯域から出た液状混合物には触媒が全く含まれていないか又は実  
25 質的に含まれていない。

### 実施例

以下に実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

### 触媒粉の調製

1 6重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液125.1重量部を攪拌し、これに室温でチタン酸テトライソプロピル1.85重量部と2-プロパノール10.0重量部の混合溶液を滴下して加えた。30分間攪拌した後、テトラメチルオルトシリケート38.1重量部を滴下した。その後、室温で3時間攪拌を続けた。生じた沈殿をろ別した。得られた沈殿を減圧下、70℃で乾燥した。

### 成型体の作製

乾燥して得られた白色固体10.0重量部に水分含量が1.3重量部となるよう水を霧吹きで加え良く混合したものを、ロールプレス機で圧縮成型した。得られた固体を破碎し、篩を用いて1.0~2.0mmの触媒成型体を得た。1.0mm以下の固体はリサイクルして、再度圧縮成型した。

### 型剤の抽出除去

次に、上記のとおり得られた成型体150gを内径20mmφ(鞘管外径6mmφ)のガラス製カラムに高さ1mで充填し、 $LHSV=6\text{ h}^{-1}$ で(1)室温下、1500mlのメタノール、(2)45℃加熱下、3000mlのメタノールと濃塩酸(含量36重量%)60gとの混合溶液、(3)45℃加熱下、3000mlのメタノールをアップフローで順次カラムに通液した。通液終了後、カラム内のメタノールをカラム下部より抜き出した。

### 抽出溶媒の置換

続けて、液抜き後のカラムに80℃に加熱した3000mlのトルエンを $LHSV=6\text{ h}^{-1}$ でアップフローで通液することにより抽出溶媒であるメタノールをトルエンで置換した。置換に要した時間は1時間40分であった。その後カラム内のトルエンをカラム下部より抜き出した。

### シリル化

上記の置換処理後、ヘキサメチルジシラザン40gとトルエン600gの溶液を110℃加熱下、3時間カラム内に通液循環させシリル化を行った。液抜き後、120℃加熱下、1500ml/分で窒素を3時間流通させ触媒成型体を乾燥した。

得られた触媒は平均細孔径  $35 \text{ \AA}$ 、全細孔容量の  $96\%$  が  $5 \sim 200 \text{ \AA}$  の細孔径、及び比細孔容量  $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$  を有していた。

#### プロピレンキサイド (PO) の合成

上記のとおり得られた触媒成型体を  $25\%$  クメンハイドロパーオキサイド

- 5 (CHPO) とプロピレン ( $\text{C}_3'$ ) を用いてバッチ反応装置 (オートクレープ) で評価した。触媒  $1.0 \text{ g}$ 、CHPO  $30.0 \text{ g}$ 、 $\text{C}_3'$   $16.6 \text{ g}$  をオートクレープに仕込み、自生圧力下、反応温度  $85^\circ\text{C}$ 、反応時間  $1.5$  時間 (昇温込み) で反応させた。反応成績を表 1 に示す。

#### 比較例 1

- 10 実施例 1 の同様の操作で得られた型剤除去後の抽出溶媒を含む成型体に  $110^\circ\text{C}$  に加熱した窒素を  $1500 \text{ ml/分}$  でワンパス流通させ成型体を乾燥した。乾燥に要した時間は  $8$  時間であった。その後、成型体をカラムから抜き出し、その一部である成型体  $4.0 \text{ g}$  をガラス製フラスコにとり、 $110^\circ\text{C}$  加熱下、ヘキサメチルジシラザン  $2.7 \text{ g}$ 、トルエン  $40.0 \text{ g}$  でシリル化した。デカ
- 15 ンテーションにより液を分離した後、 $120^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ mmHg}$  で  $2$  時間減圧乾燥し触媒成型体を得た。得られた触媒成型体を用い、実施例 1 と同様にバッチ反応装置で評価した。反応成績を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 2
抽出後～シリル化までの処理 処理のための所要時間	トルエン置換 1 時間 40 分	熱窒素乾燥 8 時間
反応結果		
CHPO 転化率 %	93.2	92.9
PO/ $\text{C}_3'$ 選択率 % (*1)	99.1	98.7

\* 1 :  $\text{PO}/\text{C}_3'$  選択率 = 生成 PO モル / 反応  $\text{C}_3'$  モル  $\times 100$

#### 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明により、たとえばハイドロパーオキサイドとオレフィン型化合物からオキシラン化合物を得る反応に用いることができ、高い

活性を発揮し得るチタン含有珪素酸化物触媒の効率的な製造方法及び該製造方法により得られる触媒を提供することができる。



## 請 求 の 範 囲

1. 下記（１）～（３）の全ての条件を充足するチタン含有珪素酸化物触媒の製造方法であって、下記の第一工程～第四工程を含む製造方法。

- 5      （１）：平均細孔径が  $10 \text{ \AA}$  以上であること、  
       （２）：全細孔容量の  $90\%$  以上が  $5 \sim 200 \text{ \AA}$  の細孔径を有すること、及び  
       （３）：比細孔容量が  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であること、

第一工程：シリカ源、チタン源及び型剤を液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程、

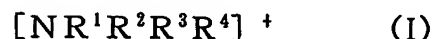
- 10      第二工程：第一工程で得た固体から型剤を溶媒抽出操作により除去する工程

第三工程：第二工程で得た型剤除去後の固体に含まれる抽出溶媒を、続く下記第四工程で用いるシリル化剤に対して実質的に不活性な溶媒で置換する工程、及び

- 15      第四工程：第三工程で得た固体にシリル化処理を付すことによりシリル化された触媒を得る工程

2. 第三工程で用いられる置換溶媒と第四工程で用いられるシリル化溶媒が同一である請求の範囲第１項記載の方法。

3. 第一工程で用いられる型剤が下記の一般式（I）で表される  
 第４級アンモニウムイオンである請求の範囲第１及び２項のいずれかに記載の  
 20      方法。



（式中、 $\text{R}^1$  は炭素数  $2 \sim 36$  の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$  は炭素数  $1 \sim 6$  のアルキル基を表す。）

4. さらに触媒成分を含む固体を成型する工程を有する請求の範囲第１～  
 25      ３項のいずれかに記載の方法。

5. 第二工程で用いられる抽出溶媒がアルコール類である請求の範囲第１～４項のいずれかに記載の方法。

6. アルコール類がメタノールである請求の範囲第５項記載の方法。

7. 第三工程で用いられる置換溶媒が炭化水素類である請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の方法。

8. 炭化水素類がトルエンである請求の範囲第7項記載の方法。

9. 請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の方法により得られるチタン含有珪素酸化物触媒。

10. 請求の範囲第9項に記載の触媒の存在下、オレフィン型化合物とヒドロパーオキサイドを反応させることを特徴とするオキシラン化合物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16073

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J29/89, 35/10, C07D301/19, 303/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74,, C07D301/19, 303/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-239381 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 August, 2002 (27.08.02), Claim 1; Par. No. [0001] & EP 1371417 A1 Claim 1; Par. No. [0001] & WO 02/066157 A1	9, 10 1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 March, 2004 (10.03.04)

Date of mailing of the international search report  
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 B01J29/89, 35/10, C07D301/19, 303/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 B01J21/00-38/74, C07D301/19, 303/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-239381 A (住友化学工業株式会社) 2002.08.27, 請求項1, 段落0001 & EP 1371417 A1, 請求項1, 段落0001 & WO 02/066157 A1	9, 10 1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.2004

国際調査報告の発送日

23.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十棲 毅

4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416